

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/092089 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M** [DE/DE]; Beethovenstrasse 23, 60325 Frankfurt (DE). **IVERS-TIFFÉE, Ellen** [DE/DE]; Allensteiner Strasse 12, 76139 Karlsruhe (DE). **HERBSTTRITT, Dirk** [DE/DE]; Römerstrasse 32, 76448 Durrersheim (DE). **WEBER, André** [DE/DE]; Schönfeldstrasse 5, 76131 Karlsruhe (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/03936**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2003 (15.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
102 18 074.1 23. April 2002 (23.04.2002) DE
102 51 263.9 4. November 2002 (04.11.2002) DE
- (74) **Anwalt: ALBRECHT, Thomas; KRAUS & WEISERT, Thomas-Wimmer-Ring 15, 80539 München (DE).**
- (81) **Bestimmungsstaaten (national): AU, CA, JP, NO, US.**
- (84) **Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).**
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).**
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): GUNTOW, Uwe**
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** HIGH-TEMPERATURE SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL COMPRISING A COMPOSITE OF NANOPOROUS THIN-FILM ELECTRODES AND A STRUCTURED ELECTROLYTE(54) **Bezeichnung:** HOCHTEMPERATUR-FESTELEKTROLYT- BRENNSTOFFZELLE UMFASSEND EINEN VERBUND AUS NANOPORÖSEN DÜNNSCHICHTELEKTRODEN UND EINEM STRUKTURIERTEM ELEKTROLYT(57) **Abstract:** The invention relates to a novel high-temperature solid electrolyte fuel cell comprising an electrolyte layer between two electrode layers, obtained by a method comprising the steps: (i) application of electrolyte particles in a screen printing paste to an unsintered electrolyte substrate and sintering of the resultant structure; (ii) deposition of a nanoporous electrode thin-film by means of a sol-gel process or an MOD process on the structure obtained in step (i) and thermal treatment of the structure that has been coated in this manner. The fuel cell has an optional electrolyte boundary layer on the structured screen-printed electrolyte layer, said boundary layer being applied by means of an MOD process.(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird eine neue Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle, umfassend eine Elektrolytschicht zwischen zwei Elektrodenschichten, erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Stufen: (i) Aufbringen von Elektrolytpartikeln in einer Siebdruckpaste auf ein ungesintertes Elektrolytsubstrat und Sintern der so hergestellten Struktur (ii) Abscheidung einer nanoporösen Elektrodendünnschicht über ein Sol-Gel-Verfahren oder ein MOD-Verfahren auf der gemäss Stufe (i) erhaltenen Struktur und Temperaturbehandlung der so beschichteten Struktur. Die Brennstoffzelle weist gegebenenfalls eine Elektrolytgrenschicht auf der strukturierten siebgedruckten Elektrolytschicht auf, die über ein MOD-Verfahren aufgebracht wird.

BESCHREIBUNG

Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle umfassend einen Verbund aus nanoporösen Dünnschichtelektroden und einem strukturiertem Elektrolyt

Die Erfindung betrifft eine neue Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) umfassend einen Verbund aus nanoporösen Dünnschichtelektroden und einem strukturiertem Elektrolyt. In Brennstoffzellen wird chemische Energie eines Brennstoffs mit hohem Wirkungsgrad und minimalen Emissionen direkt in elektrische Energie umgewandelt. Dazu werden kontinuierlich gasförmige Brennstoffe (z.B. Wasserstoff oder Erdgas) und Luft zugeführt.

Das Grundprinzip wird durch die räumliche Trennung der Reaktionspartner durch einen ionenleitfähigen Elektrolyten verwirklicht, der auf beiden Seiten mit porösen Elektroden (Anode und Kathode) in Kontakt steht. Auf diese Weise wird die chemische Reaktion zwischen Brenngas und Sauerstoff in zwei an den Grenzflächen Elektrode/Elektrolyt ablaufende elektrochemische Teilreaktionen aufgespaltet. Der Elektronenaustausch zwischen den Reaktionspartnern erfolgt über einen äußeren Stromkreis, so dass im Idealfall (verlustfreie Zelle) die freie Reaktionsenthalpie direkt in elektrische Energie umgesetzt wird. In realen Zellen sind durch den Innenwiderstand, der maßgeblich durch die Polarisationswiderstände der Elektroden bestimmt ist, Wirkungsgrad und Leistungsdichte gekoppelt. Durch Verrin-

gerung des Innenwiderstandes können Leistungsdichte und Wirkungsgrad erhöht werden.

Die Hochtemperaturbrennstoffzelle hat in der Regel einen Elektrolyten aus Zirkondioxid (ZrO_2), das mit Yttriumoxid (Y_2O_3) stabilisiert wird (YSZ). Bei einer Temperatur zwischen 600 und 1000°C wird für dieses keramische Material bei technisch realisierbaren Elektrolytdicken eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit für effiziente Energiewandlung erreicht.

Die elektrochemischen Teilreaktionen finden an den Reaktionsflächen zwischen den porösen Elektroden (Kathode und Anode) und dem Elektrolyten statt. Die Hauptaufgabe poröser Elektroden ist die Bereitstellung großer Reaktionsflächen bei minimaler Beeinträchtigung des Gastransportes. Je größer die als Dreiphasengrenze (tbp) zwischen Gasraum, Elektrolyt und Elektrode bezeichnete Reaktionsfläche ist, desto mehr Strom kann bei einem gegebenen Polarisationsverlust insgesamt über die Grenzfläche transportiert werden. Ein typisches Material für die Kathode ist Strontium-dotiertes Lanthanmanganat ($(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$, LSM). Als Anode dient ein Cermet (Ceramic-Metall) aus Nickel und YSZ.

Die Vorteile der Hochtemperaturbrennstoffzelle sind, dass aufgrund der hohen Betriebstemperaturen verschiedene Brennstoffe direkt umgesetzt werden können, auf den Einsatz kostenintensiver Edelmetallkatalysatoren verzichtet werden kann und die Arbeitstemperatur zwischen 600 und 1000°C eine technische Nutzung der Abwärme als Prozessdampf oder in gekoppelten Gas- und Dampfturbinen eignet.

Nachteilig sind Degradationsprozesse aufgrund der hohen Arbeitstemperatur, die zu einem Anstieg des Innenwiderstandes der Zelle führen.

Solche Hochtemperaturbrennstoffzellen sind Gegenstand vieler Schutzrechtsanmeldungen, wie z.B. der DE 43 14 323, EP 0 696 386, WO 94/25994, US 5 629 103, DE 198 36 132, WO 00/42621, US 6 007 683, US 5 753 385.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Hochtemperaturbrennstoffzelle mit höherer Langzeitstabilität, höherer Stromdichte und niedrigerem Polarisationswiderstand bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist eine Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle, umfassend eine Elektrolytschicht zwischen zwei Elektrodenschichten, erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Stufen: (i) Aufbringen von Elektrolytpartikeln in einer Siebdruckpaste auf ein ungesintertes Elektrolytsubstrat und Sintern der so hergestellten Struktur (ii) Abscheidung einer nanoporösen Elektrodendünnschicht über ein Sol-Gel-Verfahren oder ein MOD-Verfahren auf der gemäß Stufe (i) erhaltenen Struktur und Temperaturbehandlung der so beschichteten Struktur.

Diese Temperaturbehandlung kann bei der sofortigen Inbetriebnahme der Brennstoffzelle erfolgen. Das dabei erforderliche Hochheizen der Brennstoffzelle führt zu einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit der Struktur. Die Bildung unerwünschter Pyrochlorphasen wird durch diesen Schritt vermieden. Somit kann auf einen gesonderten Sinterprozess bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle verzichtet werden.

Die erfindungsgemäße Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle weist zunächst gegenüber den im Stand der Technik genannten Brennstoffzellen eine verbesserte Grenzfläche zwischen Elektrolyt- und Elektrodenschicht auf. Bei der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle wird die effektiv nutzbare Oberfläche des

Elektrolytsubstrats durch eine Strukturierung vergrößert, um eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenze zu erreichen. Die strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einer nanoporösen Dünnschichtelektrode, die eine Schichtdicke von 50-500 nm aufweist, beschichtet. Diese Schicht kann durch ein Sol-Gel-Verfahren bzw. MOD-Verfahren (Metal Organic Deposition) aufgebracht werden (**Figur 1**).

Gegebenenfalls kann auf der strukturierten siebgedruckten Elektrolytschicht zusätzlich eine Elektrolytschicht über ein MOD-Verfahren aufgebracht werden. Diese Schicht kann auf der Kathoden- und Anodenseite des Elektrolyten aufgebracht werden. Mit einer solchen MOD-Schicht, bestehend aus dotiertem Zirkondioxid (yttrium- oder scandiumdotiert) oder dotiertem Ceroxid (yttrium-, gadolinium- oder samariumdotiert), können negative Wechselwirkungen zwischen Elektrode und Elektrolyt unterbunden und der Anfahrvorgang der Zelle verkürzt oder gar übersprungen werden.

Zur Herstellung dieser Elektrolytgrenzschicht werden die vorgenannten Komponenten vorzugsweise in hochreiner Form eingesetzt. Die Elektrolytgrenzschicht wird vorzugsweise sehr dünn ausgestaltet und ihre bevorzugte Dicke beträgt 100 bis 500 nm.

Die erfindungsgemäße Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle weist den Vorteil auf, dass durch die Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt mittels Strukturierung der Elektrolytoberfläche ein geringerer flächenspezifischer Widerstand, ein höherer Wirkungsgrad bei gleicher flächenspezifischer Leistung und eine geringere elektrische Belastung in Bezug auf die elektrochemisch aktive Grenzfläche erzielt wird. Die zuletzt genannte geringere elektrische Belastung führt zu einer geringeren De-

gradation der Zelle und einer Leistungssteigerung um den Faktor 2 bis 3.

Mit modifizierten Zellen werden Leistungsdichten von $1,4 \text{ A/cm}^2$ bei einer Zellspannung von $0,7 \text{ V}$ und Energiedichten von $1,10 \text{ W/cm}^2$ erhalten (Brenngas: H_2 , $0,5 \text{ l/min}$, Oxidationsgas: Luft, $0,7 \text{ l/min}$, Elektrodenfläche: 10 cm^2). Die Leistung der Kathode hängt dabei sehr stark von der Mikrostruktur des Interfaces und der Zusammensetzung der MOD-Schicht zwischen der Elektrolytoberfläche und der siebgedruckten ULSM-Schicht ab. Im Vergleich zu Einzelzellen mit Standardkathoden wird durch die Modifizierung der Kathode bei einer Zellspannung von $0,7 \text{ V}$ eine Leistungssteigerung von 100% erreicht (**Figur 2**).

Im Betrieb für 1800 h bei 950°C zeigen Einzelzellen mit modifizierter Kathode bei 400 mA/cm^2 mit 4 mV/1000h eine deutliche geringere Spannungsdegradation als Standardzellen mit 35 mV/1000 h . Sie haben eine signifikant höhere Stabilität im Langzeitbetrieb als Zellen mit Standardkathoden (**Figur 3**).

Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle sind die Erhöhung der flächenspezifischen Leistung bei gleichem Wirkungsgrad und ihre kostengünstige Herstellung, da nur an den elektrochemisch aktiven Bereichen der Grenzfläche teure und chemisch reine Materialien eingesetzt werden müssen. Durch das erfindungsgemäße Konzept einer strukturierten Elektrolytoberfläche wird eine bessere Haftung der Elektrodenschicht auf dem Elektrolyten erreicht, die, wie bereits erwähnt, einer delaminationsbedingten Degradation entgegenwirkt.

Die Strukturierung der Elektrolytoberfläche erfolgt im Falle einer elektrolytgestützten Zelle entweder direkt beim Folienziehen oder, im Falle einer durch eine der Elektroden bzw. durch ein elektrochemisch inaktives Substrat gestützten Zelle, durch Siebdrucken oder Spritzen.

Als Elektrolytsubstrat bzw. gestützter Dünnschichtelektrolyt wird zweckmäßigerweise eine Grünfolie bzw. eine grüne (unge-sinterte) Elektrolytschicht aus yttriumdotiertem Zirkonoxid (aus einem geeigneten Festelektrolyten) verwendet. Darauf wird eine Siebdruckpaste aufgebracht.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Paste einen Feststoffgehalt im Bereich von 10-30% auf. Höhere Feststoffgehalte in der Siebdruckpaste führen zu einer Verringerung der effektiven Elektrolytoberfläche und zudem zu einer Zunahme der mittleren Elektrolytdicke. Beides führt letztlich zu einer Verringerung der elektrischen Leistungsfähigkeit einer SOFC. Aus diesen Gründen muss der Feststoffgehalt im oben genannten Bereich in der Siebdruckpaste eingestellt werden.

Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Pulverfraktion der Paste eine Korngrößenverteilung im Bereich von 5 bis maximal 20µm aufweist.

Die Struktur auf der Grenzfläche wird zusammen mit dem Elektrolyten gesintert. Die Vorteile hierbei sind, dass nur ein Sinterschritt erforderlich ist und aufgrund der höheren Sinteraktivität der Pulverbestandteile im Ausgangszustand eine bessere Haftung der Struktur erzielt wird.

Die Strukturierung kann sowohl auf der Kathoden- und Anodenseite erfolgen. Durch unterschiedliche Dotierungen in den Körnern oder Materialkombinationen in den Körnern (z.B. andere Yttrium-Dotierungen im Zirkondioxid, Scandium-dotiertes Zirkondioxid (SzSZ), Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GCO) etc.) und im Substrat (Yttrium-dotiertes Zirkondioxid, dotiertes CeO₂ oder Scandium-dotiertes Zirkondioxid (SzSZ) auf tetragonalen (TZP) Zirkondioxid) werden geringere ohmsche Verluste und eine Verbesserung der Materialstabilität erreicht und kann der Ein-

satz hochreiner kostenintensiver Elektrolytwerkstoffe auf die Grenzfläche beschränkt bleiben.

Wie bereits erwähnt wird durch die Strukturierung der Elektrolytoberfläche eine bessere Haftung der Elektroden erzielt. Damit wird eine großflächige Delamination der Elektroden-schicht unterbunden (durch die Verzahnung von Elektrode und Elektrolyt).

Weiterhin führt eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Grenzfläche zwischen Kathode/Elektrolyt zu einer Verringerung des Polarisationswiderstands.

Ferner kann die Korngröße der als Strukturierung aufgetragenen Partikel an die jeweiligen Erfordernisse angepasst werden. Die Strukturierung kann mit kleinen oder großen, aber auch mit kleinen und großen Körnern vorgenommen werden.

Zusätzliche große Körner, deren Durchmesser im Bereich der Dicke der Elektrodenschicht liegt, verbessern die Stützfunktion, verringern die Verdichtung der Elektrode unter den Kontaktstegen im Stack, da die Sinteraktivität des Elektrolytmaterials sehr viel kleiner als die der Kathoden- und Anodenwerkstoffe ist.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle erfolgt eine Abscheidung einer nanoporösen Elektrodendünnschicht über ein Sol-Gel-Verfahren bzw. MOD-Verfahren auf der, wie oben beschrieben, strukturierten Elektrolytoberfläche.

Für die Synthese der $(La_{1-x}Sr_x)M_TO_3$ -Vorstufen mit $M_T = Mn, Co$ werden zunächst die einzelnen Propionate von La, Sr, Co und Mn hergestellt. Diese werden als Feststoffe durch Umsetzung von $La_2(CO_3)_3$, elementarem Strontium, $Co(OH)_2$ oder $Mn(CH_3COOH)_2$ mit überschüssiger Propionsäure und in Anwesenheit von Propionsäu-

reanhydrid erhalten. Mit Hilfe dieses Baukastens ist es möglich jede beliebige chemische Zusammensetzung und jede beliebige Endstöchiometrie der Kathoden-MOD-Schicht einzustellen. Die einzelnen Bestandteile des Baukastens können über Jahre gelagert werden. Es ist auch möglich, einige Bestandteile durch andere Carboxylate, z. B. Acetate, oder durch Diketone, z.B. in Form der Acetylacetonate zu ersetzen oder zu ergänzen und so den Baukasten um weitere Elemente zu erweitern.

Für die Herstellung einer Beschichtungslösung der Zusammensetzung $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ werden die Vorstufen im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis in Propionsäure gelöst. Der Feststoffgehalt liegt typischerweise zwischen 12 und 14 Massen-% bezogen auf das Oxid. Die Zusammensetzung der Beschichtungslösungen kann mit Hilfe der ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) und der Feststoffgehalt kann thermogravimetrisch kontrolliert werden. Die Beschichtungslösungen sind bei Raumtemperatur über mehrere Monate lagerfähig. Anschließend werden die Schichten durch Schleudern (2000 upm für 60 sec) oder Tauchen aus der flüssigen Phase aufgebracht und für jeweils 15 min bei 170, 700 und 900 °C ausgelagert. Die Schichtdicke einer einfachen Beschichtung liegt bei 80 bis 100 nm. Höhere Schichtdicken können durch entsprechende Wiederholung der Beschichtungsprozedur hergestellt werden (**Figur 4**).

Die über das oben beschriebene Sol-Gel-Verfahren bzw. MOD-Verfahren abgeschiedenen nanoporösen Elektrodendünnschichten weisen den Vorteil auf, dass die durchgängige Nanoporosität in der MOD-Schicht eine hohe Anzahl von Dreiphasengrenzen ermöglicht.

Als Materialien für die Kathode kommen elektronisch oder mischleitende Metalloxide, insbesondere Perowskite der Zusam-

mensetzung $(\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x)\text{M}_\text{T}\text{O}_3$ mit $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$, $\text{M}_\text{T} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ in Betracht. Beispiele hierfür sind dotiertes LaMnO_3 , dotiertes LaCoO_3 und dotiertes LaFeO_3 .

Materialsysteme für die Anode sind beispielsweise Ni , Ni/YSZ , $\text{Ni/dotiertes CeO}_2$ und dotiertes CeO_2 .

Die Verwendung solcher nanoporösen MOD-Elektrodendünnschichten in der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle führt, wie bereits erwähnt, zu einer höheren Anzahl an Dreiphasengrenzen bei vorwiegend elektronenleitenden Materialien.

Überdies kann die Stöchiometrie und die Chemie der eingesetzten Metalloxide insbesondere der Perowskite verändert werden.

Weiterhin wird der Einsatz von ansonsten chemisch und thermomechanisch inkompatiblen Werkstoffen durch die geringe Schichtdicke und die niedrigen Prozesstemperaturen bei der Herstellung möglich (z.B. Strontium-dotiertes Lanthancobaltat auf YSZ). Ein weiterer Vorteil der nanoporösen MOD-Elektrodendünnschichten ist ihre Stabilität unter den Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle.

Die nanoporösen MOD-Elektrodendünnschichten können auch als Zwischenschichten verwendet werden. Zum Beispiel kann auf ein Elektrolytsubstrat aus Standardmaterialien (3 bzw. 8 mol% Y_2O_3 dot. ZrO_2) ein MOD-Dünnschichtelektrolyt aus 10 mol% Y_2O_3 oder Sc_2O_3 dotierten ZrO_2 (10YSZ/10ScSZ) aufgebracht werden. Dieser Dünnschichtelektrolyt, der eine höhere Reinheit und ionische Leitfähigkeit aufweist, kann auf der Kathoden- und/oder Anodenseite hergestellt werden. Die MOD-Elektrolytschicht als Zwischenschicht ermöglicht den Einsatz eines hochreinen aber kostenintensiven Elektrolytwerkstoffs im Bereich der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und führt damit zu geringeren ohmschen Verlusten durch Stromeinschnürung sowie zu geringeren

Polarisationswiderständen aufgrund der Ausbildung von Zweitphasen. Die Anforderungen an die Reinheit des tragenden Elektrolytsubstrats sinken, der Einsatz preisgünstigerer Rohstoffe wird möglich.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele und die beigefügten Figuren näher erläutert.

Die Figur 1 stellt eine schematische Zeichnung einer Standardzelle (links) und einer erfindungsgemäßen Zelle (rechts) mit modifiziertem Kathoden/Elektrolyt-Interface dar.

Die Figur 2 zeigt die Strom/Spannungs(I/V)-Charakteristik von Einzelzellen mit unterschiedlichen Kathoden bei 950°C dar.

Die Figur 3 beschreibt die Stromdichte in Abhängigkeit von der Zeit bei dem Langzeitbetrieb einer Einzelzelle mit modifizierter ULSM-MOD-Kathode für 1800 Stunden bei 950°C (Degradationsrate: 4 mV/1000 h).

Die Figur 4 zeigt eine REM-Aufnahme einer nanoporösen ULSM-MOD-Schicht auf einem nicht-strukturierten 8YSZ-Elektrolyten.

Beispiel 1

Einzelzellen mit modifizierten ULSM-Kathoden werden wie folgt hergestellt:

Auf 8YSZ-Grünfolien(8YSZ: Tosoh TZ-8Y) werden über ein Siebdruckverfahren 8YSZ-Partikel aufgebracht. Der Partikelgehalt in der Siebdruckpaste wird so eingestellt, daß eine Oberflächenvergrößerung von ca. 25 % erreicht wird. Dieser strukturierte Elektrolyt wird für eine Stunde bei 1550 °C gesintert. Auf der Rückseite wird durch Siebdruck ein 30 - 40 µm dickes Ni/8YSZ-Cermet als Anode aufgedruckt und für 5 Stunden bei 1350 °C gesintert.

Anschließend wird auf der strukturierten Seite des Elektrolyten durch Schleudern eine einfache Kathoden-MOD-Schicht der Zusammensetzung $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (ULSM) aufgebracht und für jeweils 15 min bei 170, 700 und 900 °C gesintert. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt ca. 80 nm. Auf diese MOD-Kathode wird durch Siebdruck eine 30 - 40 µm dicke ULSM-Schicht aufgedruckt.

Beispiel 2

Einzelzellen mit modifizierten LSC-Kathoden werden wie folgt hergestellt:

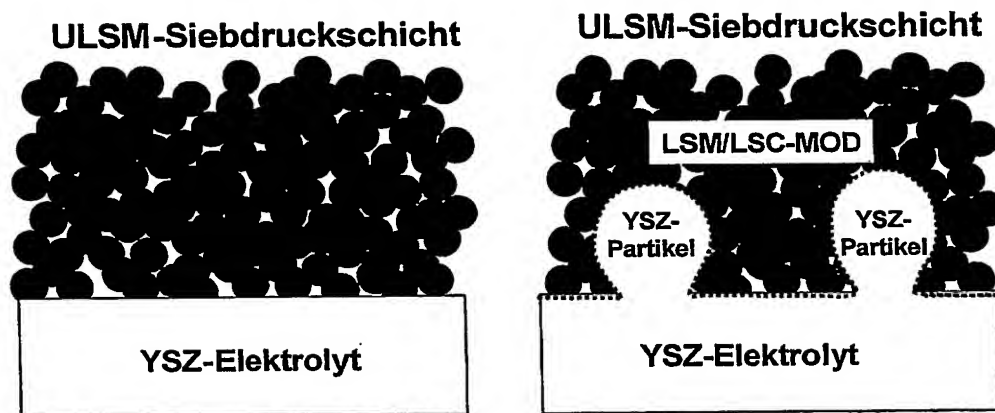
Auf 8YSZ-Grünfolien (8YSZ: Tosoh TZ-8Y) werden über ein Siebdruckverfahren 8YSZ-Partikel aufgebracht und für eine Stunde bei 1550 °C gesintert. Auf der Rückseite wird durch Siebdruck ein 30 - 40 µm dickes Ni/8YSZ-Cermet als Anode aufgedruckt und für 5 Stunden bei 1300 °C gesintert.

Anschließend wird auf der strukturierten Seite des Elektrolyten durch Schleudern eine einfache Kathoden-MOD-Schicht der Zusammensetzung $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_3$ (LSC) aufgebracht und für jeweils 15 min bei 170, 700 und 900°C gesintert. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt ca. 100 nm. Auf diese MOD-Kathode wird durch Siebdruck eine 30 - 40 µm dicke ULSM-Schicht aufgedruckt.

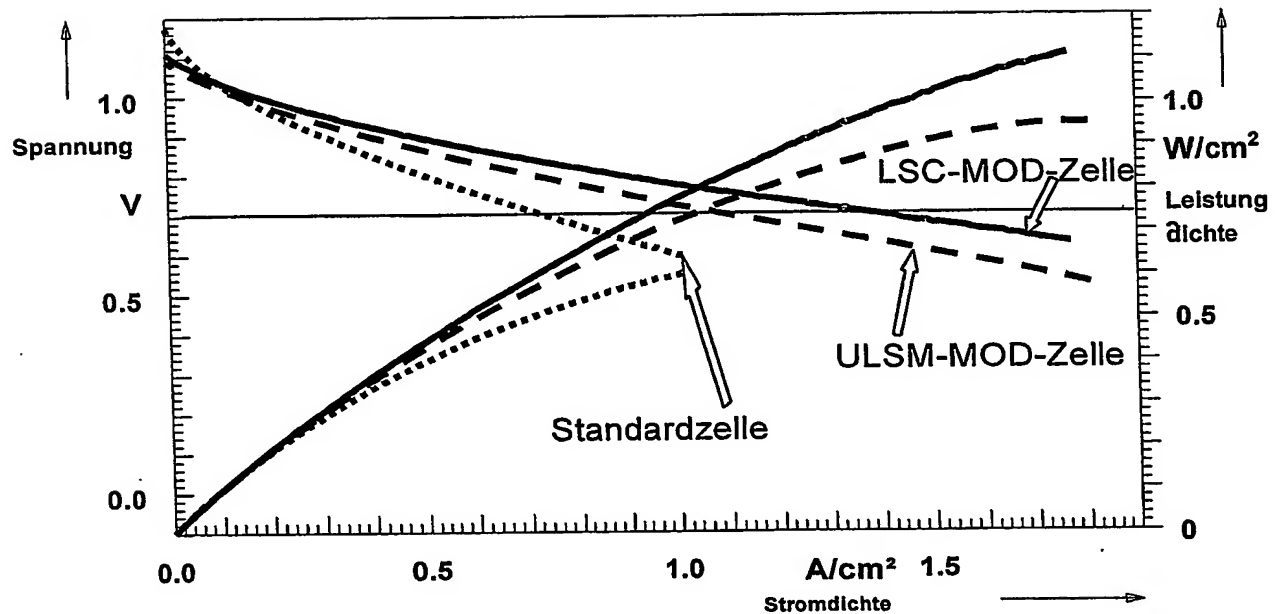
PATENTANSPRÜCHE

1. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle, umfassend eine Elektrolytschicht zwischen zwei Elektrodenschichten, erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Stufen:
(i) Aufbringen von Elektrolytpartikeln in einer Siebdruckpaste auf einen ungesinterten Elektrolyten und Sintern der so hergestellten Struktur
(ii) Abscheidung einer nanoporösen Elektrodendünnschicht über ein Sol-Gel-Verfahren oder ein MOD-Verfahren auf der gemäß Stufe (i) erhaltenen Struktur und Temperaturbehandlung der so beschichteten Struktur.
2. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe (i) einen Elektrolyten aus Yttrium- oder Scandium dotiertem ZrO_2 verwendet.
3. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Siebdruckpaste eine Paste umfassend dotiertes Zirkondioxid (yttrium- oder scandiumdotiert) oder dotiertes Ceroxid (yttrium-, gadolinium- oder samariumdotiert) verwendet.
4. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach dem Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Siebdruckpaste einen Feststoffgehalt von 10 bis 30 Gew.-% aufweist.
5. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngrößenverteilung der Pulverfraktion der Paste im Bereich von 5 bis $20\mu\text{m}$ liegt.

6. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin eine Elektrolytgrenzschicht auf der gemäß Stufe (i) erhaltenen strukturierten siebgedruckten Elektrolytschicht umfasst, welche über ein MOD-Verfahren aufgebracht wird.
7. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (ii) eine Schicht umfassend Strontium-dotiertes Lanthancobaltat (LSC) $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_3$ abgeschieden wird.
8. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (ii) eine Schicht umfassend unterstöchiometrisches, Strontium-dotiertes Lanthanmanganat (ULSM) $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ abgeschieden wird.
9. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt der LSM-Beschichtungslösung und der Feststoffgehalt der USLM-Beschichtungslösung jeweils 12-14 Massenprozent beträgt.



Figur 1: Schematische Zeichnung einer Standardzelle (links) und einer Zelle (rechts) mit modifiziertem Kathoden/Elektrolyt-Interface.

**Standardzelle:**

ULSM 30 μ m|8YSZ 200 μ m|Ni/8YSZ 50 μ m

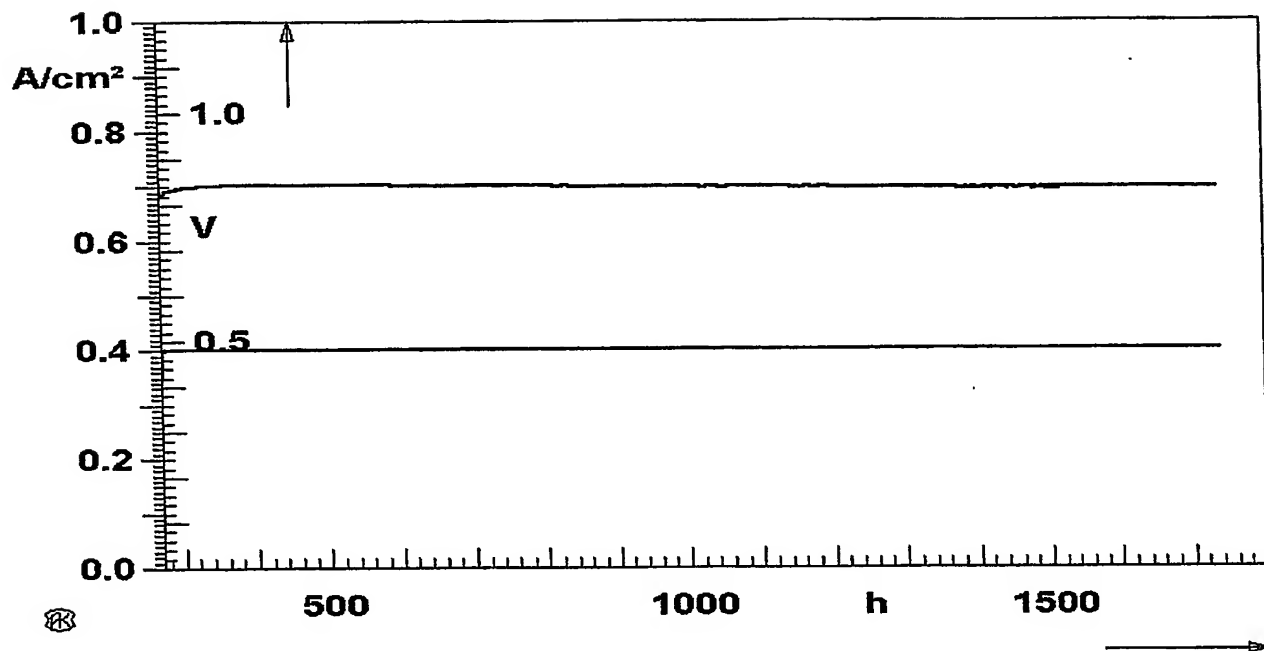
ULSM-MOD-Zelle:

ULSM 30 μ m|ULSM-MOD 80nm|10YSZ-Teilchen|
8YSZ-Elektrolyt 200 μ m|Ni/8YSZ 50 μ m

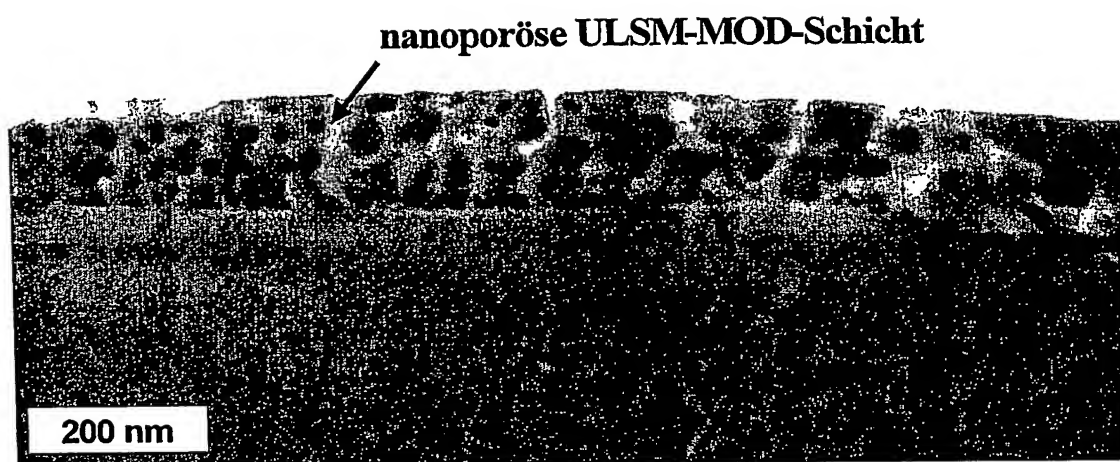
LSC-MOD-Zelle:

ULSM 30 μ m|LSC-MOD 100nm|8YSZ Teilchen|
8YSZ-Elektrolyt 200 μ m|Ni/8YSZ 50 μ m

Figur 2: I/V-Charakteristik von Einzelzellen mit unterschiedlichen Kathoden bei 950 °C.



Figur 3: Langzeitbetrieb einer Einzelzelle mit modifizierter ULSM-MOD-Kathode für 1800 h bei 950 °C (Degradationsrate: 4 mV/1000h).



Figur 4: REM-Aufnahme einer nanoporösen ULSM-MOD-Schicht auf einem nicht-strukturierten 8YSZ-Elektrolyten.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/092089 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/12**,
4/88, 4/90, 4/86

76139 Karlsruhe (DE). **HERBSTTRITT, Dirk** [DE/DE];
Römerstrasse 32, 76448 Durmersheim (DE). **WEBER,**
André [DE/DE]; Schönfeldstrasse 5, 76131 Karlsruhe
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/003936

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2003 (15.04.2003)

(74) Anwalt: **ALBRECHT, Thomas**; **KRAUS & WEISERT,**
Thomas-Wimmer-Ring 15, 80539 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CA, JP, NO, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 18 074.1 23. April 2002 (23.04.2002) DE
102 51 263.9 4. November 2002 (04.11.2002) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT**
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686
München (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 21. Oktober 2004

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GUNTOW, Uwe**
[DE/DE]; Beethovenstrasse 23, 60325 Frankfurt (DE).
IVERS-TIFFÉE, Ellen [DE/DE]; Allensteiner Strasse 12,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HIGH-TEMPERATURE SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL COMPRISING A COMPOSITE OF NANOPOROUS THIN-FILM ELECTRODES AND A STRUCTURED ELECTROLYTE

(54) Bezeichnung: HOCHTEMPERATUR-FESTELEKTROLYT- BRENNSTOFFZELLE UMFASSEND EINEN VERBUND AUS NANOPORÖSEN DÜNNSCHICHTELEKTRODEN UND EINEM STRUKTURIERTEM ELEKTROLYT

(57) Abstract: The invention relates to a novel high-temperature solid electrolyte fuel cell comprising an electrolyte layer between two electrode layers, obtained by a method comprising the steps: (i) application of electrolyte particles in a screen printing paste to an unsintered electrolyte substrate and sintering of the resultant structure; (ii) deposition of a nanoporous electrode thin-film by means of a sol-gel process or an MOD process on the structure obtained in step (i) and thermal treatment of the structure that has been coated in this manner. The fuel cell has an optional electrolyte boundary layer on the structured screen-printed electrolyte layer, said boundary layer being applied by means of an MOD process.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine neue Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle, umfassend eine Elektrolyt-schicht zwischen zwei Elektrodenschichten, erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Stufen: (i) Aufbringen von Elektrolytp-artikeln in einer Siebdruckpaste auf ein ungesintertes Elektrolytsubstrat und Sintern der so hergestellten Struktur (ii) Abscheidung einer nanoporösen Elektrodendünnschicht über ein Sol-Gel-Verfahren oder ein MOD-Verfahren auf der gemäss Stufe (i) erhaltenen Struktur und Temperaturbehandlung der so beschichteten Struktur. Die Brennstoffzelle weist gegebenenfalls eine Elektrolytgrenz-schicht auf der strukturierten siebgedruckten Elektrolytschicht auf, die über ein MOD-Verfahren aufgebracht wird.

WO 2003/092089 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/03936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/12 H01M4/88 H01M4/90 H01M4/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | IVERS-TIFFEE E ET AL: "Materials and technologies for SOFC-components" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 21, no. 10-11, 2001, pages 1805-1811, XP004301776 ISSN: 0955-2219 page 1809, column 2 - page 1810, column 1; figure 13 | 1 |
| A | US 5 629 103 A (WERSING WOLFRAM ET AL) 13 May 1997 (1997-05-13) column 5, lines 33-36; claim 9 ----- -/- | 1-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 September 2004

Date of mailing of the international search report

13/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reich, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.

/EP 03/03936

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | WO 00/42621 A (COUSINS DONALD; MICROCOATING TECHNOLOGIES INC ; HUNT ANDREW T (US); SH) 20 July 2000 (2000-07-20) page 6, lines 1-8 page 15, line 32 - page 16, line 2 ----- | 1-9 |
| A | EP 0 788 175 A (SULZER INNOTEC AG) 6 August 1997 (1997-08-06) column 4, lines 5-14; figures 2,3 ----- | 1-9 |
| A | WO 02/17420 A (HONEYWELL INT INC) 28 February 2002 (2002-02-28) figure 2 ----- | 1-9 |
| A | US 2002/031694 A1 (DUDA MARK ET AL) 14 March 2002 (2002-03-14) the whole document ----- | 1-9 |
| A | DE 39 22 673 A (SIEMENS AG) 24 January 1991 (1991-01-24) the whole document ----- | 1-9 |
| A | HAYASHI K ET AL: "La1-xSrxMnO3-YSZ composite film electrodes prepared by metal-organic decomposition for solid oxide fuel cells" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 49, no. 3, 24 October 1997 (1997-10-24), pages 239-242, XP004102125 ISSN: 0921-5107 the whole document ----- | 1-9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

EP 03/03936

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5629103 | A | 13-05-1997 | DE 4314323 A1 | 17-11-1994 |
| | | | AU 682031 B2 | 18-09-1997 |
| | | | AU 6502394 A | 21-11-1994 |
| | | | WO 9425994 A1 | 10-11-1994 |
| | | | DE 59403226 D1 | 31-07-1997 |
| | | | EP 0696386 A1 | 14-02-1996 |
| | | | JP 8509570 T | 08-10-1996 |
| | | | NO 954331 A | 27-10-1995 |
| WO 0042621 | A | 20-07-2000 | AU 774828 B2 | 08-07-2004 |
| | | | AU 4165600 A | 01-08-2000 |
| | | | CA 2359710 A1 | 20-07-2000 |
| | | | EP 1145252 A2 | 17-10-2001 |
| | | | JP 2002535224 T | 22-10-2002 |
| | | | WO 0042621 A2 | 20-07-2000 |
| EP 0788175 | A | 06-08-1997 | EP 0788175 A1 | 06-08-1997 |
| | | | AT 191815 T | 15-04-2000 |
| | | | AU 707763 B2 | 22-07-1999 |
| | | | AU 1239397 A | 07-08-1997 |
| | | | DE 59604956 D1 | 18-05-2000 |
| | | | DK 788175 T3 | 10-07-2000 |
| | | | JP 9223508 A | 26-08-1997 |
| | | | US 5932368 A | 03-08-1999 |
| WO 0217420 | A | 28-02-2002 | US 6558831 B1 | 06-05-2003 |
| | | | AU 8485101 A | 04-03-2002 |
| | | | CA 2418719 A1 | 28-02-2002 |
| | | | EP 1327279 A2 | 16-07-2003 |
| | | | JP 2004507061 T | 04-03-2004 |
| | | | WO 0217420 A2 | 28-02-2002 |
| US 2002031694 | A1 | 14-03-2002 | DE 10026941 A1 | 06-12-2001 |
| | | | BR 0102158 A | 13-02-2002 |
| | | | CN 1340636 A | 20-03-2002 |
| | | | JP 2002030476 A | 31-01-2002 |
| DE 3922673 | A | 24-01-1991 | DE 3922673 A1 | 24-01-1991 |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationale Patentzeichen

PAT/EP 03/03936

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 H01M8/12 H01M4/88 H01M4/90 H01M4/86

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | IVERS-TIFFEE E ET AL: "Materials and technologies for SOFC-components" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, Bd. 21, Nr. 10-11, 2001, Seiten 1805-1811, XP004301776 ISSN: 0955-2219 Seite 1809, Spalte 2 - Seite 1810, Spalte 1; Abbildung 13 | 1 |
| A | US 5 629 103 A (WERSING WOLFRAM ET AL) 13. Mai 1997 (1997-05-13) Spalte 5, Zeilen 33-36; Anspruch 9 -/-- | 1-9 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Reich, C

INTERNATIONALER FORTSCHRITTENBERICHT

Internationaler Patentsymbol

PCT/EP 03/03936

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | WO 00/42621 A (COUSINS DONALD; MICROCOATING TECHNOLOGIES INC ; HUNT ANDREW T (US); SH) 20. Juli 2000 (2000-07-20) Seite 6, Zeilen 1-8 Seite 15, Zeile 32 - Seite 16, Zeile 2 | 1-9 |
| A | EP 0 788 175 A (SULZER INNOTECH AG) 6. August 1997 (1997-08-06) Spalte 4, Zeilen 5-14; Abbildungen 2,3 | 1-9 |
| A | WO 02/17420 A (HONEYWELL INT INC) 28. Februar 2002 (2002-02-28) Abbildung 2 | 1-9 |
| A | US 2002/031694 A1 (DUDA MARK ET AL) 14. März 2002 (2002-03-14) das ganze Dokument | 1-9 |
| A | DE 39 22 673 A (SIEMENS AG) 24. Januar 1991 (1991-01-24) das ganze Dokument | 1-9 |
| A | HAYASHI K ET AL: "La _{1-x} Sr _x MnO ₃ -YSZ composite film electrodes prepared by metal-organic decomposition for solid oxide fuel cells" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 49, Nr. 3, 24. Oktober 1997 (1997-10-24), Seiten 239-242, XP004102125 ISSN: 0921-5107 das ganze Dokument | 1-9 |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Einzelzeichen

EP 03/03936

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5629103 A | 13-05-1997 | DE 4314323 A1 | 17-11-1994 |
| | | AU 682031 B2 | 18-09-1997 |
| | | AU 6502394 A | 21-11-1994 |
| | | WO 9425994 A1 | 10-11-1994 |
| | | DE 59403226 D1 | 31-07-1997 |
| | | EP 0696386 A1 | 14-02-1996 |
| | | JP 8509570 T | 08-10-1996 |
| | | NO 954331 A | 27-10-1995 |
| WO 0042621 A | 20-07-2000 | AU 774828 B2 | 08-07-2004 |
| | | AU 4165600 A | 01-08-2000 |
| | | CA 2359710 A1 | 20-07-2000 |
| | | EP 1145252 A2 | 17-10-2001 |
| | | JP 2002535224 T | 22-10-2002 |
| | | WO 0042621 A2 | 20-07-2000 |
| EP 0788175 A | 06-08-1997 | EP 0788175 A1 | 06-08-1997 |
| | | AT 191815 T | 15-04-2000 |
| | | AU 707763 B2 | 22-07-1999 |
| | | AU 1239397 A | 07-08-1997 |
| | | DE 59604956 D1 | 18-05-2000 |
| | | DK 788175 T3 | 10-07-2000 |
| | | JP 9223508 A | 26-08-1997 |
| | | US 5932368 A | 03-08-1999 |
| WO 0217420 A | 28-02-2002 | US 6558831 B1 | 06-05-2003 |
| | | AU 8485101 A | 04-03-2002 |
| | | CA 2418719 A1 | 28-02-2002 |
| | | EP 1327279 A2 | 16-07-2003 |
| | | JP 2004507061 T | 04-03-2004 |
| | | WO 0217420 A2 | 28-02-2002 |
| US 2002031694 A1 | 14-03-2002 | DE 10026941 A1 | 06-12-2001 |
| | | BR 0102158 A | 13-02-2002 |
| | | CN 1340636 A | 20-03-2002 |
| | | JP 2002030476 A | 31-01-2002 |
| DE 3922673 A | 24-01-1991 | DE 3922673 A1 | 24-01-1991 |